

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01D 53/90, 53/94	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/49956 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. Oktober 1999 (07.10.99)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 45%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/00746 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. März 1999 (17.03.99) (30) Prioritätsdaten: 198 14 386.9 31. März 1998 (31.03.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOFMANN, Lothar [DE/DE]; Klosterstrasse 48, D-96264 Altenkunstadt (DE). MATHES, Wieland [DE/DE]; Haydnweg 4, D-96247 Michelau (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, D-80506 München (DE). </td> <td style="width: 55%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/00746 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. März 1999 (17.03.99) (30) Prioritätsdaten: 198 14 386.9 31. März 1998 (31.03.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOFMANN, Lothar [DE/DE]; Klosterstrasse 48, D-96264 Altenkunstadt (DE). MATHES, Wieland [DE/DE]; Haydnweg 4, D-96247 Michelau (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, D-80506 München (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/00746 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. März 1999 (17.03.99) (30) Prioritätsdaten: 198 14 386.9 31. März 1998 (31.03.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOFMANN, Lothar [DE/DE]; Klosterstrasse 48, D-96264 Altenkunstadt (DE). MATHES, Wieland [DE/DE]; Haydnweg 4, D-96247 Michelau (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, D-80506 München (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>			
(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR CATALYTIC REMOVAL OF A POLLUTANT CONTAINED IN THE EXHAUST GAS OF AN INTERNAL COMBUSTION SYSTEM (54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR KATALYTISCHEN ENTFERNUNG EINES SCHADSTOFFES IN EINEM ABGAS EINER VERBRENNUNGSANLAGE				
(57) Abstract The invention relates to a method and a device for catalytic removal of a pollutant contained in the exhaust gas of an internal combustion system (1) using a reagent (10). According to the invention, an average time value for the concentration of the pollutant contained in the exhaust gas is obtained and, in the case of a catalyst (8) designed for full conversion, the reagent (10) is introduced hypostochiometrically in relation to said average value.				

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren und eine Vorrichtung zur katalytischen Entfernung eines Schadstoffs in einem Abgas (6) einer Verbrennungsanlage (1) unter Anwendung eines Reaktionsmittels (10) angegeben. Die Erfindung sieht vor, einen zeitlichen Mittelwert für die Konzentration des Schadstoffes im Abgas zu bilden und bei einem auf vollständigen Umsatz ausgelegten Katalysator (8) das Reaktionsmittel (10) in Bezug zu dem Mittelwert unterstöchiometrisch einzubringen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Beschreibung

Verfahren und Vorrichtung zur katalytischen Entfernung eines Schadstoffes in einem Abgas einer Verbrennungsanlage

5

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur katalytischen Entfernung eines Schadstoffes in einem Abgas einer Verbrennungsanlage, wobei in Abhängigkeit von der Konzentration des Schadstoffes pro Zeiteinheit eine vorgegebene Menge eines Reduktionsmittels in das Abgas eingebracht und zusammen mit dem Schadstoff an einem Katalysator umgesetzt wird. Die Erfindung bezieht sich ferner auf eine Vorrichtung zur Durchführung des genannten Verfahrens.

10

Bei der Verbrennung eines fossilen Brennstoffs oder von Müll in einer Verbrennungsanlage entstehen in nicht unerheblichem Umfang Schadstoffe wie Stickoxide, Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid, Schwefeloxide und insbesondere Dioxine und Furarene, welche über das Abgas der Verbrennungsanlage in die Umwelt gelangen können. Eine derartige Schadstoffe emittierende Verbrennungsanlage ist beispielsweise eine Kesselanlage, ein Kohle-, Öl- oder Gas-befeuertes Fossilkraftwerk, eine Gasturbine oder aber auch ein Verbrennungsmotor, insbesondere ein Dieselmotor. Auch eine Müllverbrennungsanlage emittiert die genannten Schadstoffe.

20

25

Aufgrund strenger gesetzlicher Vorschriften, welche die Abgabemenge der obengenannten Schadstoffe limitieren, ist für die genannten Verbrennungsanlagen eine zusätzliche Behandlung der Abgase zur Verminderung der darin enthaltenen Schadstoffe erforderlich. Hierzu sind in der Vergangenheit eine Vielzahl von Katalysatoren entwickelt worden, welche die genannten Schadstoffe zu ungefährlichen Verbindungen umsetzen.

30

So sind beispielsweise für die Verringerung der Schadstoffe im Abgas eines Otto-Motors edelmetallhaltige Katalysatoren bekannt, an denen Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid mit

35

Stickoxiden zu Kohlendioxid, Stickstoff und/oder Wasser umgewandelt werden. Auch sind Katalysatoren zum Abbau von Dioxinen und/oder Furanen bekannt, welche ein katalytisch aktives Material auf der Basis von Titandioxid umfassen, an denen die
5 Dioxine und/oder Furane mit im Abgas vorhandenem Restsauerstoff zu unschädlichen Verbindungen oxidiert werden.

Bei ungeeigneter Abgaszusammensetzung ist es verschiedentlich erforderlich, daß dem Abgas zusätzlich ein Reaktionsmittel
10 beigegeben werden muß, welches an einem geeigneten Katalysator mit dem zu beseitigenden Schadstoff zu unschädlichen Verbindungen reagiert. Beispielsweise muß zum Abbau von Stickoxiden in Sauerstoff-haltigen Abgasen als ein Reaktionsmittel ein geeignetes Reduktionsmittel dem Abgas beigegeben werden,
15 welches auch in Anwesenheit von Sauerstoff die im Abgas vorhandenen Stickoxide zu unschädlichem Stickstoff reduziert. Diese Reaktion läßt sich mit einem sogenannten DeNOx-Katalysator auf Basis von Titandioxid mit Beimengungen an Vanadiumpentoxid, Molybdäntrioxid und/oder Wolframtrioxid katalysieren, welcher gemäß dem SCR-Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion Stickoxide mit einem geeigneten Reduktionsmittel wie Ammoniak zu Stickstoff und Wasser umsetzt.
20

Um einen vollständigen Abbau des Schadstoffes im Abgas zu erzielen, muß das separat zugegebene Reaktionsmittel in einer bezüglich der Konzentration des Schadstoffes stöchiometrischen Menge zugegeben werden. Da jedoch bei Verbrennungsanlagen die Konzentration des Schadstoffes im Abgas häufig zeitlich schwankt, und da zudem andere Faktoren des Abgases wie
30 Temperatur oder Druck die Umsetzung des Schadstoffes mit dem Reaktionsmittel beeinflussen, kommt es des öfteren zu einer Überdosierung des Reaktionsmittels. Dies hat eine Emission des Reaktionsmittels zusammen mit dem Abgas in die Umwelt zur Folge. Eine derartige - auch Reaktionsmittel-Schlupf genannte
35 - Emission von Reaktionsmittel muß vermieden werden, wenn das Reaktionsmittel selbst nicht unschädlich ist. Zusätzlich bedeutet eine Überdosierung des Reaktionsmittels stets auch

eine unwirtschaftliche Arbeitsweise, da teures Reaktionsmittel ungenutzt im Abgas verbleibt.

Mit erheblichem technischen Aufwand wird daher eine an den
5 aktuellen Zustand des Abgases angepaßte, möglichst exakte
stöchiometrische Dosierung des Reaktionsmittels versucht.
Hierbei wird es zur Bestimmung der pro Zeiteinheit in das Ab-
gas einzubringenden Menge des Reaktionsmittels nicht nur er-
forderlich, die im Abgas herrschende Konzentration des Schad-
10 stoffes entweder direkt zu messen oder anhand von Kennlinien
aus betriebsrelevanten Parametern der Verbrennungsanlage zu
berechnen, sondern es müssen auch betriebsrelevante Parameter
des Katalysators, z.B. Katalysatortemperatur, katalytische
Aktivität oder Speicherkapazität, und Parameter des Abgases,
15 z.B. Druck, Gaszusammensetzung oder Temperatur, durch geeig-
nete Analyseverfahren berücksichtigt werden. Ein solches,
technisch aufwendiges Verfahren zur Ermittlung der Dosier-
menge eines Reaktionsmittels in ein stickoxidhaltiges Abgas
ist z.B. aus der EP 0 697 062 B1 bekannt.

20 Ein solch aufwendiges Verfahren mit einer teuren Meßanalytik
ist jedoch aus Kostengründen gerade zur Nachrüstung älterer
Verbrennungsanlagen nicht sinnvoll. Auch ist gerade in der
Abgasanlage von zur Traktion von Fahrzeugen eingesetzten Ver-
25 brennungsmotoren kein zusätzlicher Raum mehr für notwendige
Sensorelemente zur Erfassung Abgas- oder Katalysator-spezifi-
scher Parameter vorhanden. Zusätzlich muß die erforderliche
Einbringvorrichtung für eine exakte Dosierung hochdynamisch
ausgelegt sein, um bei jedem Betriebszustand der Verbren-
30 nungsanlage und entsprechender Abgasparameter schnell und ge-
nau anzusprechen. Auch dies verursacht hohe Kosten.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein besonders kostengünstiges
und einfaches Verfahren zur katalytischen Entfernung eines
35 Schadstoffes in einem Abgas einer Verbrennungsanlage durch
Umsetzung eines Reaktionsmittels anzugeben, ohne daß hierbei
ein nennenswerter Schlupf oder ein Mehrverbrauch an Reakti-

onsmittel auftritt. Auch soll eine zur Durchführung des Verfahrens besonders einfache, wenig Raum beanspruchende und zudem kostengünstige Vorrichtung angegeben werden.

- 5 Bezüglich des Verfahrens wird erfindungsgemäß für die Konzentration des Schadstoffes ein zeitlicher Mittelwert gebildet und bei einem bei stöchiometrischer Zudosierung des Reaktionsmittels auf einen im wesentlichen vollständigen Umsatz des Schadstoffs ausgelegten Katalysator das Reaktionsmittel unterstöchiometrisch in Bezug zu dem Mittelwert in das Abgas
10 eingebracht.

Die Erfindung geht dabei in einem ersten Schritt davon aus, daß sich ein Schlupf an Reaktionsmittel vermeiden läßt, wenn
15 nicht ein vollständiger, sondern lediglich ein nennenswerter Umsatz des Schadstoffes gefordert wird. In einem solchen Fall kann nämlich während der gesamten Betriebsdauer der Verbrennungsanlage unterstöchiometrisch entsprechend dem gewollten Umsatz zudosiert werden. Dies bietet bei kleinen Schwankungen
20 der Konzentration des Schadstoffes bei unvorhersehbaren Betriebszuständen der Verbrennungsanlage ausreichend Sicherheit. Jedoch bleibt bei einer derartigen Vorgehensweise das gleiche Problem bestehen wie bei einer in jedem Betriebszustand stöchiometrischen Zudosierung. Auch im Falle einer unterstöchiometrischen Zudosierung muß für jeden Betriebszustand der Verbrennungsanlage sichergestellt werden, daß entsprechend der aktuellen Konzentration des Schadstoffes im Abgas tatsächlich unterstöchiometrisch zudosiert wird. Um somit
25 einen Schlupf an Reaktionsmittel sicher zu verhindern, bedarf es wiederum analytischer Meßinstrumente.
30

Die Erfindung geht nun in einem zweiten Schritt davon aus, daß sich ein solcher Aufwand vermeiden läßt, wenn nicht jeder Betriebszustand der Verbrennungsanlage für sich, sondern die
35 Betriebsdauer der Verbrennungsanlage zeitlich gemittelt betrachtet wird. Wird ein zeitlicher Mittelwert für die Konzentration des Schadstoffes im Abgas bestimmt und das Reaktions-

mittel unterstöchiometrisch in Bezug zu dem Mittelwert in das Abgas eingebracht, so werden Schwankungen hinsichtlich der Konzentration des Schadstoffs abgefangen, ohne daß es zu einer zusätzlichen Emission an Reaktionsmittel kommt. Ist die
5 aktuelle Konzentration des Schadstoffes im Abgas geringer als der über einen gewissen Zeitraum oder über mehrere Betriebszustände gemittelte Mittelwert der Konzentration, so wird die Mehrmenge an Reaktionsmittel mit dem zusätzlich vorhandenen Schadstoff einfach an dem Katalysator umgesetzt und vollständig
10 verbraucht. Dies gilt selbstverständlich nur dann, wenn der Katalysator derart ausgelegt ist, daß bei einer stöchiometrischen Zudosierung des Reaktionsmittels im Bezug zu dem Schadstoff ein im wesentlichen vollständiger Umsatz des Schadstoffes erzielt wird. Überschreitet der aktuelle Wert
15 der Konzentration des Schadstoffs den Mittelwert, so verbleibt die Mehrmenge an Schadstoff als nicht umgesetzter Anteil in dem Abgas, was jedoch den zwar nicht vollständigen jedoch nennenswerten Gesamtumsatz, über die Betriebsdauer der Verbrennungsanlage betrachtet, nicht schmälert.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren bietet den Vorteil, daß keine aufwendigen analytischen Meßgeräte und Sensoren zur Überwachung der aktuellen Abgaszusammensetzung, zur Überwachung der aktuellen Abgastemperatur oder zur Überwachung des aktuellen
25 Betriebszustandes des Katalysators notwendig sind, und dennoch ein Reaktionsmittel-Schlupf sicher vermieden wird. Auch an die Einbringvorrichtung zum Einbringen des Reaktionsmittels in das Abgas brauchen keine hohen Anforderungen hinsichtlich der Dosiergenauigkeit oder hinsichtlich der Dynamik
30 gestellt werden, da Schwankungen in der Eingabemenge des Reaktionsmittels durch die ohnehin unterstöchiometrische Zudosierung abgefangen werden. All dies prädestiniert den Einsatz dieses Verfahrens zur Abgasreinigung an Altanlagen oder an Verbrennungsanlagen, bei denen zum Einhalten gesetzlicher Ab-
35 gasvorschriften nicht zwangsläufig der gesamte Anteil an Schadstoff im Abgas entfernt werden braucht. Insbesondere trifft dies auf zur Traktion von Fahrzeugen eingesetzten Ver-

brennungsmotoren, insbesondere Dieselmotoren, zu, für welche die Grenzwerte der erlaubten Emissionen von Schadstoffen erst allmählich abgesenkt werden.

- 5 Insbesondere hat es sich gezeigt, daß sich ein Schlupf an Reaktionsmittel oder daraus entstehender Sekundärprodukte sicher vermeiden läßt, wenn das Reaktionsmittel in das Abgas der Verbrennungsanlage gegenüber dem Mittelwert derart unterstöchiometrisch eingebracht wird, daß ein Anteil zwischen
- 10 55 und 95 % des Schadstoffes tatsächlich umgesetzt wird. In diesem Fall werden Schwankungen hinsichtlich der Emission an Schadstoff sicher ausgeglichen, ohne daß es zu einer Emission an Reaktionsmittel kommt.
- 15 Vorteilhafterweise wird das Reaktionsmittel in Bezug zu dem Mittelwert derart unterstöchiometrisch eingebracht, daß der umgesetzte Anteil des Schadstoffes einen Wert von 75 % aufweist. In diesem Fall wird ein beachtenswerter Abbau des Schadstoffes erzielt, und gleichzeitig sind genügend Sicherheitsreserven vorhanden, um Schwankungen hinsichtlich der Reaktionsmittelmenge oder der Konzentration des Schadstoffes auszugleichen, ohne daß es zu einer Mehremission an Reaktionsmittel hinter dem Katalysator kommt.
- 20
- 25 Die Zudosierung des Reaktionsmittels läßt sich in einfacher Art und Weise vornehmen, indem während eines Betriebszustandes der Verbrennungsanlage mit einer annähernd zeitlich konstanten Schadstoffemission das Reaktionsmittel auch konstant unterstöchiometrisch eingebracht wird. Wird beispielsweise
- 30 ein über die Betriebsdauer der Verbrennungsanlage gemittelter Umsatz des Schadstoffes von 80 % gewünscht, so wird während eines derartigen Betriebszustandes entsprechend der im Abgas vorhandenen Konzentration des Schadstoffes einfach eine gegenüber der stöchiometrischen Menge um den entsprechenden
- 35 Faktor verringerte Menge an Reaktionsmittel in das Abgas eingebracht.

In vorteilhafter Weise kann die Konzentration des Schadstoffes direkt durch einen geeigneten Sensor im Abgas ermittelt werden. Aus den aufgenommenen Meßwerten kann dann ein zeitlicher Mittelwert gebildet werden, zu welchem entsprechend unterstöchiometrisch zudosiert wird. Über welchen Zeitraum gemittelt wird, hängt dabei von der Verbrennungsanlage ab. Auch bei einer Verbrennungsanlage mit häufigen Lastwechseln müssen keine hohen Anforderungen an einen derartigen Sensor hinsichtlich seiner Ansprechgeschwindigkeit gestellt werden.

10

Vorteilhafterweise wird der von einem verhältnismäßig langsamen Sensor ermittelte Wert der Konzentration des Schadstoffes direkt als ein Mittelwert für die entsprechend unterstöchiometrische Eingabe des Reaktionsmittels berücksichtigt.

15

Alternativ kann die Konzentration des Schadstoffes im Abgas ausgehend von betriebsrelevanten Parametern der Verbrennungsanlage ermittelt werden. Hierzu wird in einer geeigneten Kontrolleinheit ein entsprechendes Kennfeld hinterlegt, welches einen funktionalen Zusammenhang zwischen einem durch die betriebsrelevanten Parametern definierten Betriebszustand der Verbrennungsanlage und der Konzentration des Schadstoffes im Abgas darstellt. Betriebsrelevante Parameter können z.B. die Verbrennungstemperatur, der Brennstoffumsatz, der Sauerstoffverbrauch oder die Last sein. Bei einem Verbrennungsmotor stehen als derartige betriebsrelevante Parameter auch die Gaspedalstellung, die Drehzahl oder das Drehmoment zur Verfügung.

30

Das angegebene Verfahren eignet sich insbesondere zur Entfernung von Stickoxiden gemäß dem SCR-Verfahren. Als ein geeignetes Reaktionsmittel ist hierbei Ammoniak oder eine Ammoniak freisetzende Substanz, insbesondere Harnstoff, von Vorteil.

35

Zur Durchführung des Verfahrens wird eine Vorrichtung zur katalytischen Entfernung eines Schadstoffes in einem Abgas einer Verbrennungsanlage mit einem Abgaskanal, mit einer Ein-

- bringvorrichtung zum Einbringen des Reaktionsmittels in das Abgas, mit einem von dem Abgas/Reaktionsmittel-Gemisch durchströmbaren Katalysator zur Umsetzung des Reaktionsmittels mit dem Schadstoff und mit einer Kontrolleinheit zur Steuerung
- 5 des Reaktionsmittel-Durchsatzes in der Einbringvorrichtung in Abhängigkeit von der Konzentration des Schadstoffes im Abgas angegeben, wobei erfindungsgemäß der Katalysator derart ausgelegt ist, daß bei einer in Bezug zur Konzentration des
- 10 Schadstoffes stöchiometrischen Zudosierung des Reaktionsmittels ein im wesentlichen vollständiger Umsatz des Schadstoffes erfolgt, und wobei die Kontrolleinheit für die Ermittlung eines zeitlichen Mittelwerts der Konzentration des Schadstoffes im Abgas und für eine unterstöchiometrische Zudosierung entsprechend dem Mittelwert ausgelegt ist. Vorteilhafterweise
- 15 ist die Kontrolleinheit für eine derart unterstöchiometrische Zudosierung ausgelegt, daß der am Katalysator umgesetzte Anteil des Schadstoffes zwischen 55 und 95 %, vorzugsweise 75 %, beträgt. Die Kontrolleinheit erfaßt hierzu den aktuellen Wert der Konzentration des Schadstoffes im Abgas und ermittelt
- 20 daraus einen über einen gewissen Zeitraum gemittelten Mittelwert der Konzentration. Mit einem vorgegebenen Verringerungsfaktor gegenüber der stöchiometrischen Menge wird dann eine entsprechend unterstöchiometrische Menge an Reaktionsmittel über die Einbringvorrichtung in das Abgas eingebracht.
- 25
- Bei einer mit häufigen Lastwechseln betriebenen Verbrennungsanlage kann es hierzu vorteilhafterweise vorgesehen sein, daß die Kontrolleinheit Betriebszustände mit nahezu konstanter Emission an Schadstoff erkennt und während dieser Zeit in
- 30 entsprechender Art und Weise unterstöchiometrisch zudosiert. Es braucht lediglich der gewünschte mittlere Umsatz des Schadstoffes zwischen 55 und 95 %, vorzugsweise 75 %, vorgegeben werden.
- 35 Die Einbringvorrichtung selbst kann in an sich bekannter Art und Weise in Form eines Einspritzventils, einer Einspritzdüse oder bei großen Anlagen in Form eines über den Querschnitt

des Abgaskanals verteilten Eindüsegitters verwirklicht sein. Die Dosierung kann dabei entweder durch direkte Steuerung der Einspritzdüse oder des Einspritzventils oder über ein in der Zuführleitung für das Reaktionsmittel vorgesehenes steuerbares Ventil erfolgen.

Zur Erfassung der Konzentration des Schadstoffes im Abgas ist vorteilhafterweise in der Abgasleitung zwischen der Verbrennungsanlage und dem Katalysator ein geeigneter Sensor angeordnet. Mittelt der Sensor aufgrund einer langen Ansprechzeit über verschiedene Betriebszustände der Verbrennungsanlage hinweg, so erübrigt es sich, daß die Kontrolleinheit selbst Betriebszustände mit annähernd konstanter Emission an Schadstoff erkennt. Es braucht lediglich der mittels des Sensors ermittelte Wert der Konzentration des Schadstoffes für die unterstöchiometrische Zudosierung berücksichtigt werden.

In einer anderen vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird die Konzentration des Abgases anhand von betriebsrelevanten Parametern der Verbrennungsanlage ermittelt. Hierzu ist, wie bereits beschrieben, in der Kontrolleinheit ein entsprechendes Kennlinienfeld oder eine Kennlinie hinterlegt. Zur Erfassung der betriebsrelevanten Parameter sind der Kontrolleinheit geeignete Sensorelemente zugeordnet. Eine solche Vorgehensweise bietet sich insbesondere bei einem Verbrennungsmotor an, welcher ein elektronisches Motormanagement und damit über eine geeignete elektronische Schnittstelle verfügt. Über eine solche Schnittstelle können in einfacher Art und Weise Informationen über den Betriebszustand der Verbrennungsanlage, wie beispielsweise Verbrennungstemperatur, Brennstoffverbrauch, Drehmoment, Drehzahl aber auch Einspritzzeitpunkt und dergleichen entnommen werden. Die hierfür vorgesehenen Sensoren sind Stand der Technik.

Insbesondere zur Entfernung von Stickoxiden gemäß dem SCR-Verfahren ist es vorteilhaft, wenn der Katalysator als ein DeNOx-Katalysator in Wabenform ausgebildet ist und die Mate-

rialien Titandioxid zu 70 bis 95 Gew.-%, Wolframtrioxid und/oder Molybdäntrioxid zu 5 bis 20 Gew.-% und Vanadiumpentoxid zu weniger als 5 Gew.-% umfaßt. Als Reaktionsmittel kann hierfür Ammoniak oder eine Ammoniak freisetzende Substanz wie Harnstoff verwendet werden.

Im folgenden wird ein Ausführungsbeispiel der Erfindung anhand einer Zeichnung näher erläutert. Dabei zeigt:

FIG 1 einen Dieselmotor mit einer angeschlossenen Vorrichtung zur katalytischen Entfernung der Stickoxide aus dem Abgas.

In Figur 1 ist als eine Verbrennungsanlage 1 ein Dieselmotor gezeigt, welcher mit einer Abgas-Reinigungsvorrichtung zur Beseitigung von Stickoxiden ausgestattet ist. Der Dieselmotor weist eine Schnittstelle 3 auf, an welcher auf elektronischem Wege die aktuellen Werte betriebsrelevanter Parameter abgegriffen werden können. Über eine Brennstoff-Zuführung 4 und eine Luftansaugung 5 wird dem Dieselmotor ein Brennstoff/Luft-Gemisch zur Verbrennung zur Verfügung gestellt. Das Abgas 6 des Dieselmotors wird über einen Krümmer in einen Abgaskanal 7 geleitet und über einen Katalysator 8 nach außen geführt. Hierbei ist der Katalysator 8 als ein sogenannter DeNOx-Katalysator ausgebildet, welcher nach dem bekannten SCR-Verfahren Stickoxide mit Hilfe des Reaktionsmittels Ammoniak zu molekularem Stickstoff und Wasser zersetzt. Die benötigte Menge an Ammoniak wird durch Hydrolyse aus zudosiertem Harnstoff gewonnen.

Für die Dosierung des Harnstoffs ist eine Einbringvorrichtung 9 vorgesehen, welche für das Reaktionsmittel 10 (= Harnstoff) einen Vorratsbehälter 11, eine Zuführleitung 12, ein Dosierventil 13 und eine Einspritzdüse 14 umfaßt.

Der Katalysator 8 zum Abbau der Stickoxide ist als ein wabenförmiges Vollextrudat aus einer keramischen Masse aus 90 Gew.-% Titandioxid, 8 Gew.-% Wolframtrioxid und weniger als 2

Gew.-% Vanadiumpentoxid ausgebildet. Die Auslegung des Katalysators 8 ist derart gewählt, daß auch bei maximaler Emission an Stickoxiden bei stöchiometrischer Zudosierung des Reaktionsmittels 10 ein im wesentlichen vollständiger Abbau der Stickoxide erfolgt.

Zusätzlich ist zwischen der Verbrennungsanlage 1 und dem Katalysator 8 in dem Abgaskanal 7 ein handelsüblicher Schadstoffsensor 15 zur Erfassung der Stickoxidkonzentration durch Leitfähigkeitsänderung angeordnet.

Zur Steuerung der Einbringvorrichtung ist eine Kontrolleinheit 18 vorgesehen. Über die Ausgänge 19, 20 und 21 der Schnittstelle 3 des Dieselmotors stehen der Kontrolleinheit die aktuellen Werte für Brennstoffverbrauch, Drehzahl bzw. Drehmoment zur Verfügung. Ferner kann über den Ausgang 22 des Schadstoffsensors 15 auf die gemessene Stickoxidemission des Dieselmotors zurückgegriffen werden.

Wahlweise kann direkt die über den Schadstoffsensor 15 ermittelte oder über eine in die Kontrolleinheit 18 implementierte Kennlinie ausgehend von den betriebsrelevanten Parametern Brennstoffverbrauch, Drehzahl und Drehmoment berechnete Stickoxidkonzentration zur Ermittlung der pro Zeiteinheit einzubringende Menge an Reaktionsmittel 10 herangezogen werden.

In Betriebszuständen der Verbrennungsanlage mit einem annähernd konstanten zeitlichen Verlauf der Konzentration der Stickoxide im Abgas steuert die Kontrolleinheit 18 das Dosierventil 13 der Einbringvorrichtung 9 derart, daß pro Zeiteinheit entsprechend einem vorgebbaren Verringerungsfaktor gegenüber der stöchiometrischen Menge an Reaktionsmittel 10 eine entsprechend verringerte Menge an Reaktionsmittel 10 dem Abgas 6 beigegeben wird. Der eingegebene Harnstoff zerfällt in dem Abgas 6 durch Hydrolyse in Ammoniak und Resten, wobei Ammoniak als ein Reaktionsmittel mit den Stickoxiden an

12

dem Katalysator 8 reagiert. Für die Kontrolleinheit kann ein Umsatzwert für den Schadstoff zwischen 55 und 95 % eingegeben werden.

- 5 Im Falle der Berechnung der Konzentration des Schadstoffes aus betriebsrelevanten Parametern mittelt die Kontrolleinheit 18 über einen Zeitraum von Minuten. Im Falle der Ermittlung der Konzentration mittels des Schadstoffsensors 15 wird der direkt gemessene Wert als ein Mittelwert herangezogen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Entfernung eines Schadstoffes in einem Abgas (6) einer Verbrennungsanlage (1), wobei in Abhängigkeit von der Konzentration des Schadstoffes pro Zeiteinheit eine vorgegebene Menge eines Reaktionsmittels (10) in das Abgas (6) eingebracht und zusammen mit dem Schadstoff an einem Katalysator (8) umgesetzt wird,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß für die Konzentration des Schadstoffs ein zeitlicher Mittelwert gebildet, und daß bei einem bei stöchiometrischer Zudosierung des Reaktionsmittels (10) in Bezug zu dem Schadstoff auf einen im wesentlichen vollständigen Umsatz des Schadstoffes ausgelegten Katalysator (9) das Reaktionsmittel (10) unterstöchiometrisch in Bezug zu dem zeitlichen Mittelwert in das Abgas (6) eingebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Reaktionsmittel (10) gegenüber dem Mittelwert derart unterstöchiometrisch in das Abgas (6) eingebracht wird, daß der am Katalysator (8) tatsächlich umgesetzte Anteil des Schadstoffes zwischen 55 und 95 % beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 2,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Reaktionsmittel (10) gegenüber dem Mittelwert derart unterstöchiometrisch eingebracht wird, daß der umgesetzte Anteil des Schadstoffes 75 % beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Reaktionsmittel (10) während eines Betriebszustandes der Verbrennungsanlage (1) mit einer annähernd zeitlich konstanten Schadstoffemission auch zeitlich konstant unterstöchiometrisch eingebracht wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß der zeitliche Mittelwert über eine Messung der Konzentration des Schadstoffes direkt im Abgas (6) gebildet wird.

5

6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet, daß der zeitliche Mittelwert über einen Schadstoffsensor (15) mit langer Ansprechzeit gebildet wird.

10

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß der zeitliche Mittelwert ausgehend von betriebsrelevanten Parametern der Verbrennungsanlage (1) ermittelt wird.

15

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsmittel (10) Ammoniak oder eine Ammoniak freisetzende Substanz, insbesondere Harnstoff, ist, und als Schadstoff Stickoxide gemäß dem Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion an einem DeNOx-Katalysator beseitigt werden.

20

9. Vorrichtung zur katalytischen Entfernung eines Schadstoffes in einem Abgas (6) einer Verbrennungsanlage (1), mit einem Abgaskanal (7), mit einer Einbringvorrichtung (9) zum Einbringen eines Reaktionsmittels (10) in das Abgas (6), mit einem vom Abgas (6) durchströmbaren Katalysator (8) zur Umsetzung des Reaktionsmittels (10) mit dem Schadstoff und mit einer Kontrolleinheit (18) zur Steuerung des Reaktionsmitteldurchsatzes in der Einbringvorrichtung (9) in Abhängigkeit von der Konzentration des Schadstoffes im Abgas (6),
dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator (8) derart ausgelegt ist, daß bei einer in Bezug zur Konzentration des Schadstoffes stöchiometrischen Zudosierung des Reaktionsmittels (10) ein im wesentlichen vollständiger Umsatz des Schadstoffes erfolgt, und daß die Kontrolleinheit (18) für die Ermittlung eines zeitlichen Mittelwerts der Kon-

25

30

35

15

zentration des Schadstoffs im Abgas (6) und für eine unterstöchiometrische Zudosierung entsprechend dem Mittelwert des Reaktionsmittels (10) ausgelegt ist.

5 10. Vorrichtung nach Anspruch 9,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Kon-
trolleinheit (18) für eine derart unterstöchiometrische Zudo-
sierung des Reaktionsmittels (10) ausgelegt ist, daß der am
Katalysator (8) umgesetzte Anteil des Schadstoffes zwischen
10 55 und 95 %, vorzugsweise 75 %, beträgt.

11. Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Kon-
trolleinheit (18) für eine Bildung des Mittelwerts während
15 eines Betriebszustands der Verbrennungsanlage (1) mit annä-
hernd konstanter Schadstoffemission ausgelegt ist.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 11,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß in dem Ab-
20 gaskanal (7) zwischen der Verbrennungsanlage (1) und dem Ka-
talyator (8) ein mit der Kontrolleinheit (18) verbundener
Schadstoffsensor (15) zur Erfassung der Konzentration des
Schadstoffes im Abgas angeordnet ist.

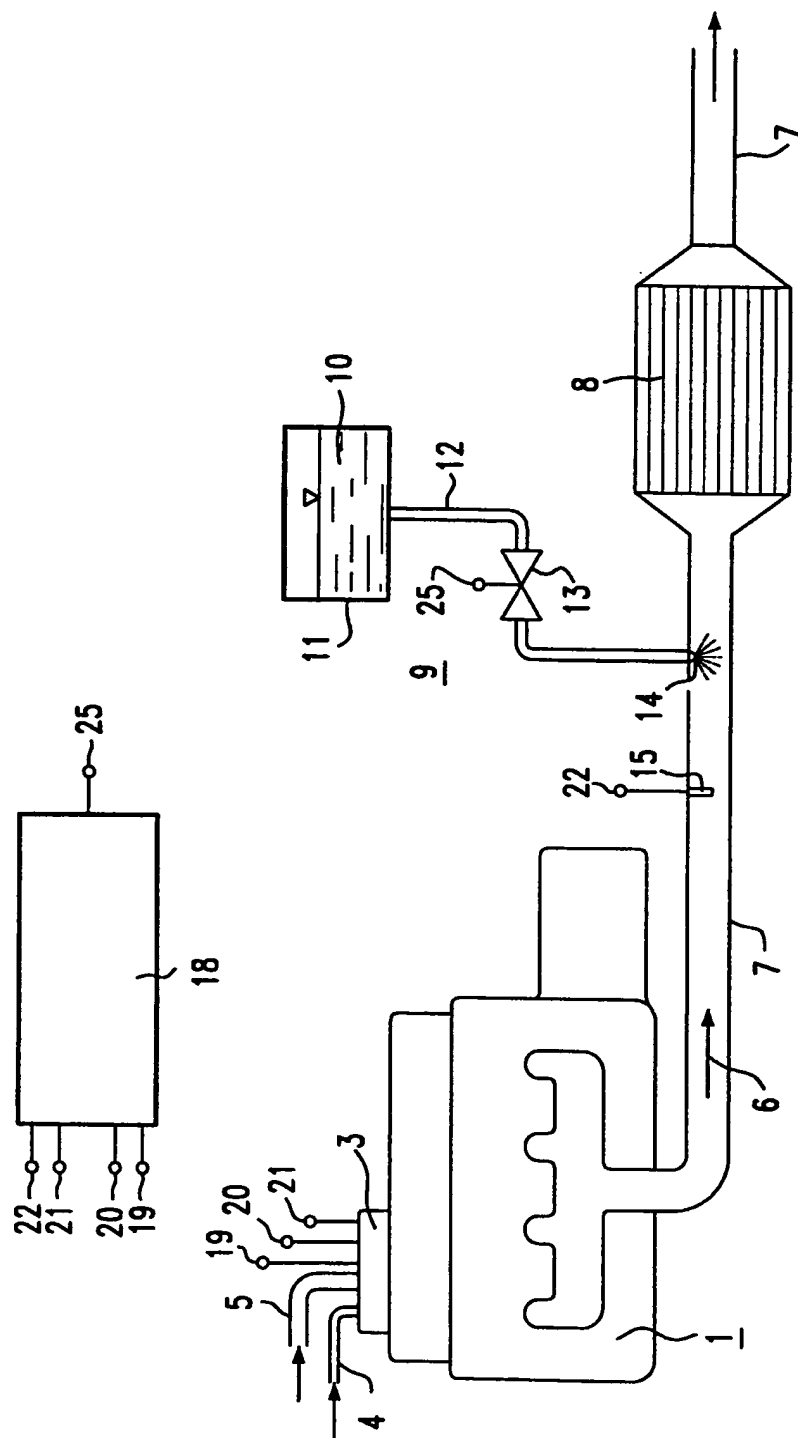
25 13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 11,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der Kon-
trolleinheit (18) mittels Sensorelementen betriebsrelevante
Parameter der Verbrennungsanlage (1) verfügbar sind, und daß
die Kontrolleinheit (18) zur Ermittlung der Konzentration des
30 Schadstoffes im Abgas ausgehend von den betriebsrelevanten
Parametern ausgelegt ist.

14. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 9 bis 13,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der Kataly-
35 sator (8) als ein DeNOx-Katalysator in Wabenform zur Entfer-
nung von Stickoxiden mittels eines Reduktionsmittels ausge-
bildet ist und die Materialien Titandioxid zu 70 bis

16

95 Gew.-%, Wolframtrioxid und/oder Molybdäntrioxid zu 5 bis 20 Gew.-% und Vanadiumpentoxid zu weniger als 5 Gew.-% umfaßt.

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/00746

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01D53/90 B01D53/94

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 047 220 A (J.POLCER) 10 September 1991 (1991-09-10) claim 1; figure 1; example	1,2,4, 8-10,13, 14
A	EP 0 697 062 B (SIEMENS AG) 21 February 1996 (1996-02-21) cited in the application claim 1; figure 1	1,9
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 17, no. 52, 2 February 1993 (1993-02-02) & JP 04 265124 A (SUMITOMO KEMIKARU ENJINIARINGU KK), 21 September 1992 (1992-09-21) abstract	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 September 1999

Date of mailing of the international search report

16/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertram, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 99/00746

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5047220 A	10-09-1991	CA 1318255 A GB 2249973 A,B	25-05-1993 27-05-1992
EP 697062 B	21-02-1996	DE 4315278 A DE 59400746 D EP 0697062 A JP 8509795 T AT 143460 T WO 9427035 A ES 2091694 T US 5628186 A	10-11-1994 31-10-1996 21-02-1996 15-10-1996 15-10-1996 24-11-1994 01-11-1996 13-05-1997
JP 04265124 A	21-09-1992	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/00746

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 B01D53/90 B01D53/94

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 047 220 A (J.POLCER) 10. September 1991 (1991-09-10) Anspruch 1; Abbildung 1; Beispiel ---	1,2,4, 8-10,13, 14
A	EP 0 697 062 B (SIEMENS AG) 21. Februar 1996 (1996-02-21) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Abbildung 1 ---	1,9
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 17, no. 52, 2. Februar 1993 (1993-02-02) & JP 04 265124 A (SUMITOMO KEMIKARU ENJINIARINGU KK), 21. September 1992 (1992-09-21) Zusammenfassung -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. September 1999

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

16/09/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bertram, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCI/DE 99/00746

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5047220	A	10-09-1991	CA	1318255 A	25-05-1993
			GB	2249973 A, B	27-05-1992
EP 697062	B	21-02-1996	DE	4315278 A	10-11-1994
			DE	59400746 D	31-10-1996
			EP	0697062 A	21-02-1996
			JP	8509795 T	15-10-1996
			AT	143460 T	15-10-1996
			WO	9427035 A	24-11-1994
			ES	2091694 T	01-11-1996
			US	5628186 A	13-05-1997
JP 04265124	A	21-09-1992	KEINE		